第4章　TPD カーブの解析方法

測定された TPD カーブから脱離物質の同定や脱離量の定量を行うことができる。そのためには、カーブが適切に解析しなければならない。ここでは、実測データを用いて解析方法を具体的な計算も含めて述べる。

４．１　緒言

QMS を装着した TPD 装置に試料をセットして加熱すると TPD カーブを得ることができる。試料の加熱は一定の昇温速度で行われる。TPD カーブは、横軸に温度（時間)、縦軸に QMS のイオン電流値で示される。TPD カーブは、10^{-10} モル程度の高感度であり、試料表面の吸着物質や表面およびその近傍からガスとして脱離する物質を微量でも検出できる。そのため、触媒反応や半導体の汚染物質の研究に多用されてきた。最近、セラミックス粉体や薄膜の表面状態や焼成過程の研究に応用されてきている。我々もゾルーゲル法による金属酸化物薄膜の焼成プロセスや吸着ガスの研究に応用している。

TPD カーブは、適切に解析することにより加熱による脱離物質の種類や脱離量などを求めることができる。ここでは、TPD カーブの解析方法を、具体的な計算方法も含めて述べる。なお、本稿では本学に設置した昇温脱離分析装置（EMD-WA1000S/W　電子科学）のデータを用いる。

４．２　TPD カーブ強度と脱離量

TPD カーブの強度は QMS のイオン電流値として示される。その強度と脱離量との相関を理解することは重要である。得られたカーブの変化が誤差内であるのか、考察の対象とはなりにくい極微量のことがらなのか、適切な脱離量なのかを判断しなければならないからである。ちなみに、TPD 装置の検出下限は分子数で 1×10^{13} 個であり、10^{14} 個（10^{-10} モル）は問題なく測定できる。以下では、実測データを用いて考察することとする。なお、本章で用いるデータはすべて、昇温速度＝20℃／1 分として得られたものである。*[1]

この項では、$TiCl_4$ を原材料としてシリコンウェーハ上に形成されたチタニアゲル膜の H_2O（M/z=18）の TPD カーブ（図 4-1）を例として用いる。脱離過程が複雑でない(脱離ピークが１つ)ことおよび脱離量が大きいことによる。ちなみに、薄膜試料の体積は 1cm×1cm×80nm 厚、すなわち、$8\times10^{-12}m^3$（$8pm^3$）である。

図 4-1 に示すように、ピーク強度が 1.52×10^{-9} であるカーブを示す。この H_2O の定量を 60～300℃の温度領域で行ったところ、H_2O の脱離量は分子数で 2.51×10^{16} 個、モル換算では 4.17×10^{-8} モルであった。(脱離物質の定量は後述)。従って、図 4-1 に示したよう

[1] 昇温速度が遅くなると、単位時間あたりの脱離量が減少し、カーブの強度が小さくなる。

なピーク強度 1.5×10^{-9} 程度のピークが観測された場合、装置の検出下限である分子数 1×10^{13} 個の約 1000 倍の H_2O が脱離する。

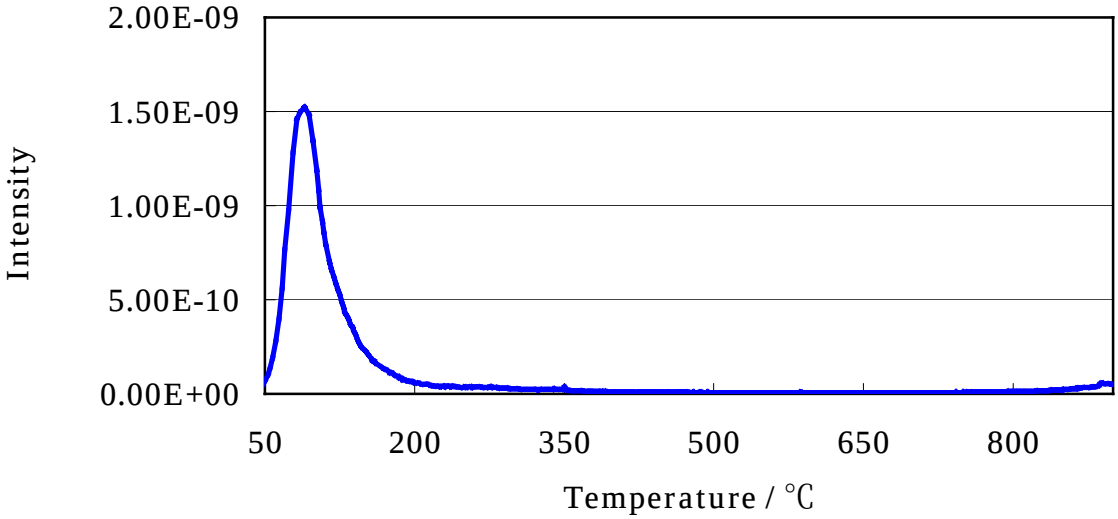

図4-1　H_2OのTPDスペクトル

次に、さらに強度の小さいピークのケースでは脱離物質の定量値がどの程度であるかを考察し、観測されたデータが考察の対象になりうるかどうかの判断基準(カーブ強度)を検討する。図 4-1 のデータを 1/10、1/100、1/1000 および 1/10000 とし、カーブ強度が 1×10^{-10}、1×10^{-11}、1×10^{-12} および 1×10^{-13} オーダーのケースについて考察する。表 4-1 に計算により求めたピーク強度と体積 $8pm^3$ の薄膜中の H_2O 定量値を示す。

表 4-1　ピーク強度とその時の定量値

ピーク強度	H_2O 定量値	
	分子数(個)	モル数 (mol)
1.52×10^{-9}	2.51×10^{16}	4.17×10^{-8}
1.52×10^{-10}	2.51×10^{15}	4.17×10^{-9}
1.52×10^{-11}	2.51×10^{14}	4.17×10^{-10}
1.52×10^{-12}	2.51×10^{13}	4.17×10^{-11}
1.52×10^{-13}	2.51×10^{12}	4.17×10^{-12}

ピーク強度が 1.52×10^{-12} のケースに注目する。脱離物質である H_2O の分子数は 2.51×10^{13} 個である。この値は装置の検出下限 1×10^{13} 個に近い値である。つまり、強度が 1.52×10^{-12} 程度のピークが観測された場合、そのカーブに対応する物質が確実にサンプルより脱離し

ていると判断するのは難しい。以上より完全に物質が脱離していると判断できるピーク強度は 1×10^{-11} オーダー以上のときである。ピーク強度が 1×10^{-12} オーダーのときは脱離物質の定量値が検出下限と同等であり、サンプルより物質が脱離していると判断するには充分な考察が必要である。また、10^{-13} オーダーでは脱離しているとはいえない。表 4-1 における数字の桁のみを表 4-2 に示し、あわせて判断基準も示す。

表 4-2　ピーク強度と脱離

ピーク強度	H_2O 定量値		脱離
	分子数(個)	モル数 (mol)	
10^{-9} オーダー	10^{16} オーダー	10^{-8} オーダー	○
10^{-10} オーダー	10^{15} オーダー	10^{-9} オーダー	○
10^{-11} オーダー	10^{14} オーダー	10^{-10} オーダー	○
10^{-12} オーダー	10^{13} オーダー	10^{-11} オーダー	△
10^{-13} オーダー	10^{12} オーダー	10^{-12} オーダー	×

○：確実に脱離している
△：脱離しているか疑問
×：脱離しているとはいいがたい

さて、我々は金属酸化物薄膜の焼成プロセスや薄膜の物性を研究している。薄膜内の金属イオン量に対する脱離物質量を把握することは重要である。上の例においては、すべての Ti^{4+}がアナターゼ結晶であると考えて、単位格子あたりの密度から Ti^{4+}のモル数を求めると 3.95×10^{-7} モルである。そのデータから、Ti^{4+} 1 モルに対する H_2O のモル比を算出した。その結果、ピーク強度 1.52×10^{-9} のカーブを示す H_2O は 4.17×10^{-8} モルであり、薄膜内では Ti^{4+} 1 モルに対して 0.112 モル存在していることが分った。従って、図 4-1 に示したような強度 1.5×10^{-9} 程度のピークが観測された場合、装置の検出下限である分子数 1×10^{13} 個の約 1000 倍の H_2O が脱離する。そして、その H_2O についてモル比より考察すると。H_2O の存在量は体積が約 $8pm^3$ の薄膜サンプル中で Ti^{4+} 3.95×10^{-7} モルに対して 4.17×10^{-8} モルである。すなわち、Ti^{4+} 10 個に対し、約 1 個の割合で H_2O が存在している。

次に、さらに強度の小さいピークのケースにおける Ti^{4+}イオンとの相対量について上と同様に考察した。結果を表 4-3 および 4-4 に示す。

表 4-３　ピーク強度とその時の定量値

ピーク強度	H_2O 定量値		
	分子数（個）	モル数 (mol)	対 Ti モル比*
1.52×10^{-9}	2.51×10^{16}	4.17×10^{-8}	1.12×10^{-1}
1.52×10^{-10}	2.51×10^{15}	4.17×10^{-9}	1.12×10^{-2}
1.52×10^{-11}	2.51×10^{14}	4.17×10^{-10}	1.12×10^{-3}
1.52×10^{-12}	2.51×10^{13}	4.17×10^{-11}	1.12×10^{-4}
1.52×10^{-13}	2.51×10^{12}	4.17×10^{-12}	1.12×10^{-5}

＊：Ti^{4+}が体積 8pm[3] の薄膜中に 3.95×10^{-7} モル存在しているとした

表 4-４　ピーク強度と脱離

ピーク強度	H_2O 定量値			脱離
	分子数(個/cm^2)	mol 数 (mol)	対 Ti mol 比	
10^{-9} オーダー	10^{16} オーダー	10^{-8} オーダー	10^{-1} オーダー	○
10^{-10} オーダー	10^{15} オーダー	10^{-9} オーダー	10^{-2} オーダー	○
10^{-11} オーダー	10^{14} オーダー	10^{-10} オーダー	10^{-3} オーダー	○
10^{-12} オーダー	10^{13} オーダー	10^{-11} オーダー	10^{-4} オーダー	△
10^{-13} オーダー	10^{12} オーダー	10^{-12} オーダー	10^{-5} オーダー	×

○：確実に脱離している
△：脱離しているか疑問
×：脱離しているとはいいがたい

４．３　脱離種の同定

TPD カーブは、高エネルギーの電子流などを脱離物質に照射し、電子衝撃の結果生成するカチオン[M(質量)／z(電荷)]のイオン強度曲線として記録されたものである。従って、ある物質の TPD カーブを測定すると､その電子衝撃の結果生成する断片のカーブも生成する。例えば H_2O の測定においては、H_2O（M/z=18）が観測されると共に、一定の割合で OH^+（M/z=17）および O^+（M/z=16）もフラグメント（断片）として観測される。この断片の存在比をフラグメンテーション・ファクター（FF）*[2]という。主な物質の FF を付表 1 に示す。*[3]また、質量とフラグメントや我々の研究に関連する FF についても付表 2 および 3

[2] 他の言い方もある。

[3] FF は QMS 機種や分析条件により多少は変動する。有機物に関しては、質量スペクトルデータ集（日本質量分析学会、1998 年）に詳しく記載されている。使用する QMS の取扱説明書にもその QMS に関する FF が記載されている。

に示す。TPD カーブは、チャンバー内でサンプルより脱離したガスを直接、質量分析計で測定するので、すべてのフラグメントによるデータが得られる。従って、得られた TPD カーブが真の物質によるものなのか、フラグメントによるものなのかを解析して明らかにしなければならない。その処理を行った後でのみ脱離物質の同定が可能となる。フラグメントの分離は、付表 1 に示す FF を基にして行う。

以下では、以下では実測データを用いて解析方法と脱離物質の同定法を述べる。

解析例

以下に H_2O を用いた解析の例を示す。用いる TPD カーブは $Ti(OC_2H_5)_4$ を用いて作製したチタニアゲル膜の焼成過程のデータである。まず、H_2O（M/z=18）が観測された場合、そのフラグメントのカーブである、OH（M/z=17）および O（M/z=16）のカーブにも注目する(図 4-2)。

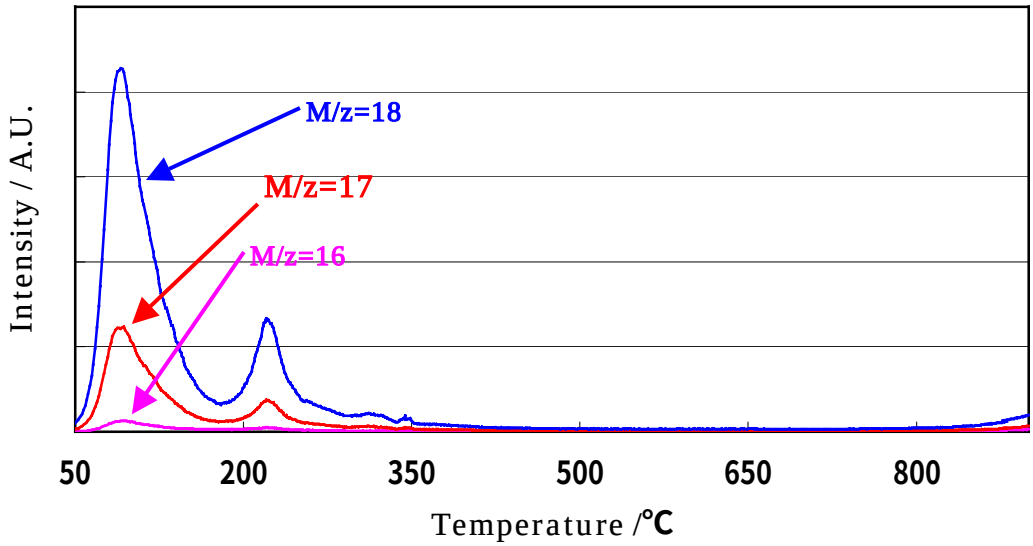

図4-2　M/z =16、17および18のTDSスペクトル

付表 1 の H_2O の項を見ると、H_2O の FF が分る。M/z=18 のカーブがすべて H_2O の脱離によるものであると仮定すれば、H_2O（M/z=18）のカーブ強度を 100%とした時に、OH（M/z=17）のカーブ強度は H_2O（M/z=18）の 23%、O（M/z=16）のカーブ強度は H_2O

（M/z=18）の 1.1%である。*4

(式)

〔OH(M/z=17)のカーブ〕=〔H_2O(M/z=18)のカーブ〕× FF(0.23)‥①

〔O(M/z=16)のカーブ〕=〔H_2O(M/z=18)のカーブ〕× FF(0.011)‥②

つまり、この計算が成り立てば、M//z=18 は H_2O の脱離によるものであると判断できる。一致しなければ、M/z=18、M/z=17 および M/z=16 のいずれかのカーブに H_2O 以外の寄与［たとえば、NH_3(M/z=17)、O(M/z=16)など］が含まれていると考えられる。

次のページで上記の(式)の計算を実際にグラフを用いて解説する。図 4-3 に①の計算をした結果を示す。

OH（M/z=17）のカーブと H_2O(M/z=18)×FF のカーブは、よく一致している（図では１本に重なってしまっている）。従って、M/z=17 のカーブはすべて H_2O のフラグメント（OH）

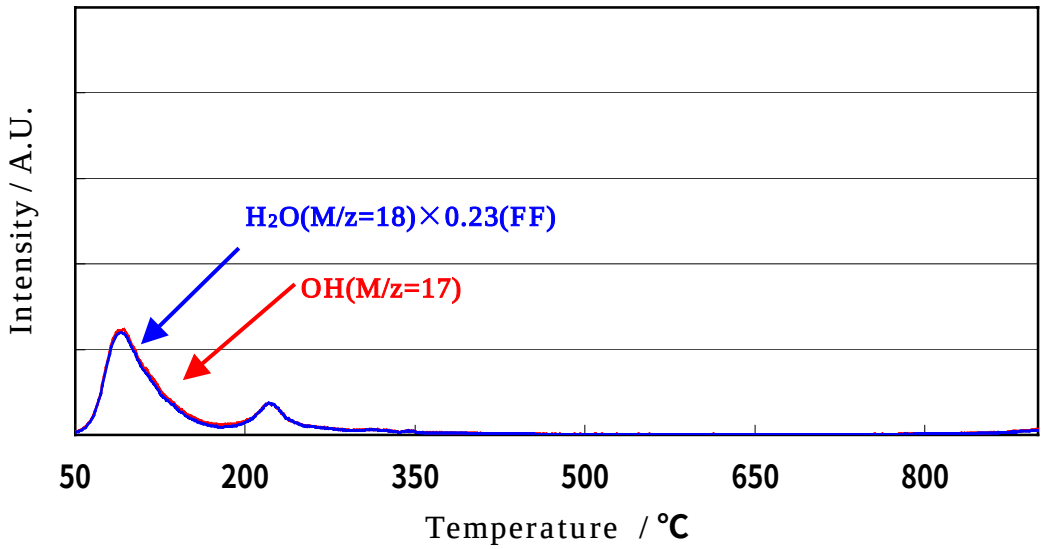

図4-3 M/z＝17のスペクトルおよびH_2Oの寄与

によるカーブである。

次に式②の計算結果を図 4-4 に示す。ここでも、O(M/z=16)のカーブと H_2O(M/z=18)×FF のカーブは、よく一致しており、M/z=16 のカーブもすべて H_2O のフラグメント(O)によるカーブであることが分った。以上の結果より、H_2O が脱離しており、M/z=17 および

4 ここで用いている装置では FF はこの値であるが、イオン源の構造およびイオン源の個体差でずれることがある。用いる装置における値を使用する。

M/z=16 のカーブは H_2O のフラグメント(OH および O)によるカーブであることが分った。

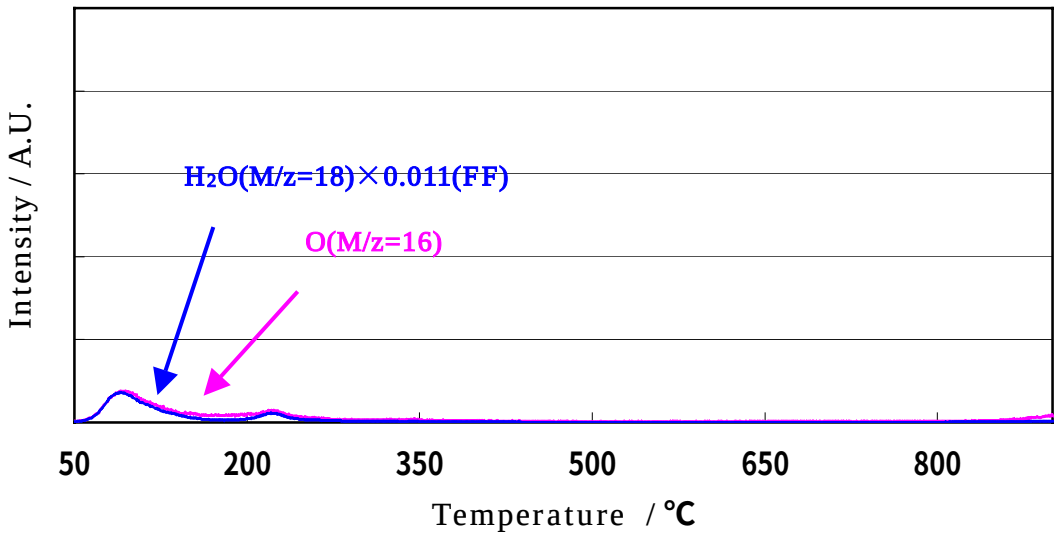

図4-4 M/z=16のスペクトルおよびH_2Oの寄与

【Excel を用いた詳細な計算の手順】

上のプロセスを、TDS カーブの生データを Excel へ呼び込んで処理する手順を以下に記す。

グラフ作製前のデータ処理

Ascii 形式で保存してあるデータを Excel で開く。以下のようなデータが示される。

MID Data C:¥WA1000S¥Data¥NCA-T0002¥Ti-2.mfd							
2002 年 05 月 16 日 14:00:52							
Ti-21							
すべての生データ							
測定回数	測定時間[min]	温度 1[℃]	温度 2[℃]	圧力[Pa]	M/z 1	M/z 2	M/z 12
1	0	45	43	1.38E-07	9.66E-12	3.92E-11	2.99E-13
2	0.06	45	44	1.38E-07	9.45E-12	3.92E-11	2.56E-13
3	0.13	45	43	1.38E-07	9.42E-12	3.93E-11	3.06E-13
4	0.2	44	43	1.38E-07	9.30E-12	3.87E-11	2.83E-13

5	0.27	45	44	1.38E-07	8.65E-12	3.91E-11	2.73E-13
6	0.33	44	44	1.37E-07	9.10E-12	3.79E-11	3.69E-13

1. まず、温度 1[℃]および各 M/z 以外のデータを削除する。(圧力グラフおよび温度グラフも Excel で表示したい時は、圧力[Pa]と温度 2[℃]は残しておく)
2. 次に「M/z 1、M/z 2、M/z 12・・・」の表示を「M/z=1、M/z=2、M/z=12・・・」へと変更する。

例)

2002 年 05 月 16 日 14:00:52						
Ti-21						
温度 1[℃]	M/z=1	M/z=2	M/z=12	M/z=15	M/z=16	M/z=17
45	8.61E-12	3.75E-11	2.76E-13	8.16E-13	1.47E-11	8.55E-12
44	9.26E-12	3.82E-11	2.86E-13	7.36E-13	1.57E-11	9.17E-12
45	8.96E-12	4.00E-11	2.56E-13	6.80E-13	1.41E-11	8.84E-12
45	9.65E-12	3.83E-11	3.04E-13	6.99E-13	1.45E-11	9.33E-12
45	9.25E-12	4.00E-11	2.72E-13	6.99E-13	1.50E-11	8.99E-12
45	9.25E-12	3.91E-11	2.31E-13	7.13E-13	1.45E-11	8.81E-12
45	9.54E-12	3.99E-11	2.56E-13	6.64E-13	1.50E-11	9.16E-12

3. *イタリック*で示したステージ加熱以前のデータを削除する。

2002 年 05 月 16 日 14:00:52							
Ti-21							
温度 1[℃]	M/z=1	M/z=2	M/z=12	M/z=15	M/z=16	M/z=17	M/z=18
45	*9.54E-12*	*3.99E-11*	*2.56E-13*	*6.64E-13*	*1.50E-11*	*9.16E-12*	*1.70E-11*
44	*8.73E-12*	*4.07E-11*	*2.68E-13*	*6.78E-13*	*1.52E-11*	*8.50E-12*	*1.70E-11*
45	*9.03E-12*	*3.82E-11*	*2.97E-13*	*6.82E-13*	*1.51E-11*	*8.96E-12*	*1.77E-11*
45	8.94E-12	3.94E-11	2.94E-13	6.50E-13	1.46E-11	9.81E-12	1.81E-11
46	9.19E-12	3.99E-11	2.66E-13	6.65E-13	1.57E-11	1.02E-11	1.97E-11

48	8.94E-12	3.94E-11	2.42E-13	8.16E-13	1.74E-11	1.23E-11	2.12E-11
49	1.08E-11	3.99E-11	2.52E-13	1.02E-12	1.85E-11	1.50E-11	2.40E-11
51	1.10E-11	4.09E-11	2.98E-13	1.16E-12	2.09E-11	1.90E-11	2.88E-11
54	1.40E-11	4.04E-11	2.41E-13	1.43E-12	2.52E-11	2.55E-11	3.69E-11
56	1.60E-11	4.07E-11	2.88E-13	1.85E-12	3.14E-11	3.42E-11	4.73E-11
58	1.96E-11	4.06E-11	3.13E-13	2.34E-12	3.92E-11	4.85E-11	6.17E-11
61	2.47E-11	4.27E-11	2.95E-13	2.96E-12	4.99E-11	6.41E-11	8.33E-11

グラフ作製

1. 温度および表示したい質量数のデータを指定する。

(例 M/z=18)

2002 年 05 月 16 日 14:00:52			
Ti-5			
温度 1[℃].	M/z=16	M/z=17	M/z=18
45	1.46E-11	9.81E-12	1.81E-11
46	1.57E-11	1.02E-11	1.97E-11
48	1.74E-11	1.23E-11	2.12E-11
49	1.85E-11	1.50E-11	2.40E-11
51	2.09E-11	1.90E-11	2.88E-11
54	2.52E-11	2.55E-11	3.69E-11
56	3.14E-11	3.42E-11	4.73E-11
58	3.92E-11	4.85E-11	6.17E-11

2. ツールバーの[グラフウィザード]をクリックして、[散布図]の「データポイントを折れ線でつないだマーカーなしの散布図」(右下)を選択し、[次に]をクリックする。
3. グラフの元データの選択。表示する系列および範囲を指定する。変更がなければ[次に]をクリック。
4. グラフオプションの入力。グラフタイトル、X 軸および Y 軸の単位を入力する。[次に]をクリック。
5. グラフの作成場所の指定。新しいシートをチェックして[完　了]をクリックする。

以上

フラグメントの処理

カーブのフラグメント処理について説明する。例として H_2O(M/ｚ＝18)およびそのフラグメントである OH(M/z=17)を用いる。付表 1 フラグメンテーション・ファクターを見ると、H_2O(M/ｚ＝18)の M/z=17 に対する FF は 23%である。つまり、H_2O(M/ｚ＝18)のカーブを 0.23 倍したカーブが H_2O(M/ｚ＝18)からのフラグメントである OH(M/z=17)のカーブである。

実際に Excel 上での計算を以下に示す。

1. E の列で H_2O(M/ｚ＝18)のデータを 0.23 倍するための計算を行う。
2. セル E5 に式=C5*E$3 と記入する。次にセル E3 に FF の 0.23 を入力する。[この計算はセル C5 の値とセル E3 に入力した値との積を表わす。つまり、E3 の値を変更することで自由にカーブの強度(列 E の値)を変化させることができる。グラフ作成後の微調整に便利]

	A	B	C	D	E
1	2001 年 07 月 02 日 11:00:11				
2	Ti-5				
3					0.23
4	温度 1[℃].	M/z=17	M/z=18		H_2O(M/z=18)×FF
5	47	1.46E-11	4.73E-11		=C5*E$3
6	47	1.50E-11	4.81E-11		
7	47	1.38E-11	4.82E-11		
8	48	1.55E-11	5.01E-11		
9	48	1.44E-11	4.98E-11		
10	48	1.65E-11	5.24E-11		
11	49	1.76E-11	5.25E-11		

3. セル E5 に入力した計算を全ての行で行う。

	A	B	C	D	E
1	2001 年 07 月 02 日 11:00:11				
2	Ti-5				
3					0.23
4	温度 1[℃].	M/z=17	M/z=18		H_2O(M/z=18)×FF
5	47	1.46E-11	4.73E-11		1.32E-11
6	47	1.50E-11	4.81E-11		1.35E-11
7	47	1.38E-11	4.82E-11		1.35E-11
8	48	1.55E-11	5.01E-11		1.40E-11
9	48	1.44E-11	4.98E-11		1.39E-11
10	48	1.65E-11	5.24E-11		1.47E-11
11	49	1.76E-11	5.25E-11		1.47E-11

4. 計算値が表示されたら、M/z=17 のカーブと計算後の値(H_2O の寄与)の両者を 1 つのグラフに重ねて表示して比較する。図 4-5 に示す。

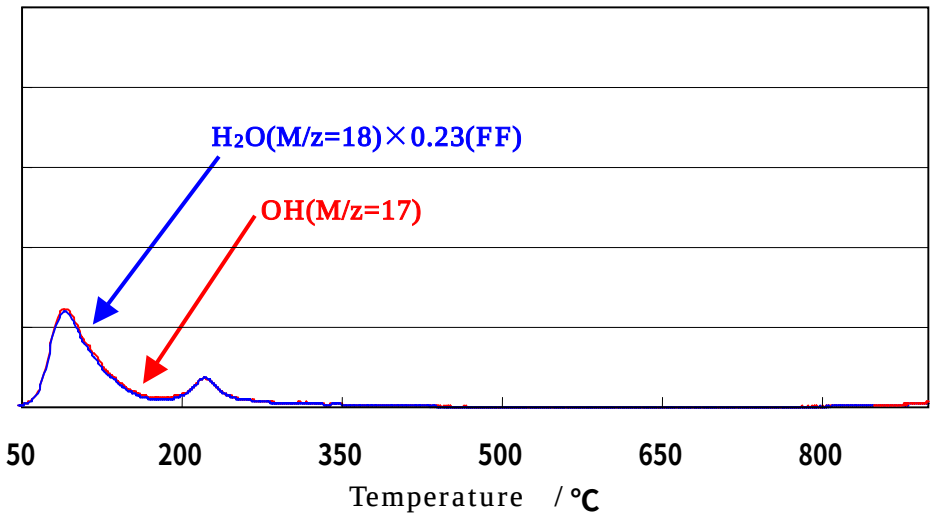

図4-5 M/z＝17のスペクトルおよび H_2Oの寄与

6. グラフ上に Main カーブ、Subtract カーブおよび両者の差カーブ(合計 3 つのカーブ)が表示される。
7. グラフ中でフラグメントカーブ上にカーソルを合せクリックする。カーソルがペンチのアイコンに切り替わったら、ドラックして Subtract カーブの強度(%)を FF の値(%)に一致するように調節する。(強度を変化させることで、Subtract の強度も自動で変化する)
8. 右クリックで Subtract の表示をクリックすると、両者の差カーブのみが表示される。
9. 再度、右クリックより、Subtract の登録をクリックする。
10. ダブルクリックより、Mass 選択のウィンドウを表示する。ウィンドウ中のシングルをクリックし、Subtract Data を選択すると、MID グラフで差カーブを表示でき、定量も可能である。

４．４　脱離物質の定量

TPD 法は、既知量の脱離物質を放出する標準サンプルを用いることで、脱離物質の検量線が作製でき、それにより脱離物質を定量することが可能である。我々が測定に用いる高精度昇温脱離ガス分析装置(EMD-WA1000S)は従来、微量定量分析が困難であった H_2 や H_2O に対しても、試料中に 1×10^{13} 個程度の分子が存在していれば定量分析が可能である。

上記装置を用いた解析方法を以下に述べる。

解析方法

11. MID データ処理を起動する。
12. 処理を行うファイルを開く
13. MID グラフを選択する。
14. Mass 選択のウィンドウより、定量を行う質量数のカーブ(シングル)を選択する。
15. グラフ上で右クリックより面積計算の面積計算実行を選択する。
16. 温度領域指定のカーソルが表示されるので、面積計算する温度領域を指定する。(2 つ以上指定可能)
17. 右クリックより、面積計算終了をクリック。
18. 右クリックより、面積計算を再度指定し、計算領域をペイントしないをクリックする。(任意)
19. タスクバーの編　集より、エディターの作成をクリックする。
20. グラフ上にエディターが表示され、面積計算の結果(面積)が表示される。
21. 右クリックより、分子定量計算をクリックする。
22.「表面積での標準化を行いますか？」と表示されるので、いいえをクリックする。
23. 分子定量計算のウィンドウが表示されるので、まず、質量数に対応した脱離物質と考えられる分子を選択する。(例：M/z=28 なら CO、N_2、C_2H_4 から選ぶ)
24. 次に、測定日に対応する検量線定数を選択(定量を行うデータを測定した日付より以前のもので、測定日に最も近い日付の定数)し、検量線定数のセットをクリックする。
25. エディターに面積値より計算された、分子の個数が表示される。
26. 右クリックより、分子定量値を mol で表示を選択する。エディターに定量値のモル表示がなされる。

以上で定量の基本的操作は完了。

付表１　主な分子種とフラグメンテーション・ファクター（FF）

（凡例）

A)　分子名（化学式）（分子量または式量）x)

M/z	FF

x)引用文献

イオン化電圧
　文献 a)：90eV
　文献 b)：70eV
　文献 c)：不明
　文献 d)：70eV

1)　水素（H_2）（2）a)

M/z	FF
1	3
2	100

2)　ヘリウム（He）（4）a)

M/z	FF
4	100

3)　メタン（CH_4）（16）a)

M/z	FF
1	16.5
12	3.0
13	7.8
14	16.0
15	85.0
16	100
17	1.2

4)　アンモニア（NH_3）（17）b)

M/z	FF
14	2.2
15	7.5
16	80.0
17	100
18	0.4

5)　水（H_2O）（18）a)

M/z	FF
1	2.4
16	1.8
17	26
18	100

6)　フッ化水素（HF）（20）c)

M/z	FF
19	5.0
20	100.0

10)　ネオン（Ne）（20）a)

M/z	FF
20	100
22	10.2

11)　アセチレン（C_2H_2）（26）c)

M/z	FF
12	2.5
13	5.6
24	5.6
25	20.1
26	100.0
27	2.8

12)　一酸化炭素（CO）（28）a)

M/z	FF
12	6.3
14	0.8
16	2.8
28	100
29	1.2

13)　窒素（N_2）a)

M/z	FF
14	14
28	100
0.7	0.7

14) エチレン（C_2H_4）[c)]

M/z	FF
12	2.1
13	3.5
14	6.3
24	3.7
25	11.7
26	62.3
27	64.8
28	100.0
29	2.2

15) エタン（C_2H_6）（30）[a)]

M/z	FF
1	9.6
12	0.7
13	1.2
14	3.3
15	4.7
25	3.8
26	22.2
27	33.4
28	100
29	20.0
30	22.2

16) 一酸化窒素（NO）（30）[b)]

M/z	FF
14	7.48
15	2.41
30	100
31	7.48
32	2.41

17) メタノール（CH_3OH）（32）[c)]

M/z	FF
18	1.9
28	6.4
29	64.7
31	100
32	66.7
33	1.0

18) 酸素（O_2）（32）[a)]

M/z	FF
16	18
32	100
34	0.4

19) 塩化水素（HCl）（36）[b)]

M/z	FF
35	17.0
36	100
37	5.4
38	32.4

20) アルゴン（Ar）（40）[a)]

M/z	FF
20	22.6
36	0.34
38	0.06
40	100

21) 二酸化炭素（CO_2）（44）[a)]

M/z	FF
12	9.7
16	16.0
22	2.1
28	13.0
44	100
45	1.2

22) プロパン（C_3H_8）（44）[a)]

M/z	FF
1	5.0
12	0.6
13	0.9
14	2.3
15	7.2
25	0.8
26	9.8
27	43.5
28	61.0
29	100
30	21.7
37	4.6
38	6.7
39	20.2
40	2.6
41	15.0
42	4.8
43	22.8
44	24.0
45	0.8

23) 一酸化二窒素（N_2O）（44）[b)]

M/z	FF
14	12.9
15	0.1
16	5.0
28	10.8
29	0.1
30	31.1
44	100
45	0.7
46	0.2

24) エタノール（C_2H_5OH）（46）[c)]

M/z	FF
17	5.5
18	2.3
26	8.3
27	23.9
28	6.9
29	23.4
30	6.0
31	100.0
32	1.4
42	2.9
44	7.6
45	34.4
46	16.5

25) ギ酸（HCOOH）（46）[d)]

M/z	FF
28	13.4
29	58.0
44	14.5
45	66.3
46	100
47	6.2

26) 二酸化窒素（NO_2）（46）[b)]

M/z	FF
14	9.6
16	22.3
30	100
46	37.0
47	0.1

27) アセトン（CH_3COCH_3）（58）[e)]

M/z	FF
14	3.85
15	20.70
26	5.19
27	7.85
29	2.85
37	1.48
38	1.68
39	4.30
41	1.43
42	7.65
43	100
44	2.27
58	24.56

28) n-ブタン（n-C_4H_{10}）（58）[e)]

M/z	FF
14	1.0
15	1.3
26	4.1
27	27.1
28	26.4
29	36.7
38	1.7
39	10.9
40	1.1
41	28.2
42	28.2
43	100
44	3.2
50	1.1
51	1.1
55	1.0
57	2.6
58	13.9
59	0.8

29) イソブタン（2-ブタン）（iso-C_4H_{10}）（58）[e)]

M/z	FF
14	1.24
15	6.89
26	2.71
27	25.56
28	3.33
29	5.69
37	2.30
38	4.10
39	22.71
40	3.42
41	41.86
42	34.85
43	100
44	3.34
50	1.35
51	1.03
57	3.34
58	3.92
59	0.21

30) 酢酸（CH_3COOH）（60）[e)]

M/z	FF
13	2.97
14	6.75
15	27.87
16	2.28
17	1.26
28	2.20
29	10.41
31	3.68
40	1.07
41	3.58
42	12.14
43	100
44	3.72
45	86.74
46	1.08
60	50.22
61	1.02

31) イソプロパノール（2-プロパノール）（2-C_3H_7OH）（60）[e)]

M/z	FF
15	3.39
19	2.86
26	1.36
27	8.58
29	6.29
31	3.53
38	1.42
39	5.63
41	7.15
42	3.55
43	15.78
44	4.37
45	100
46	2.60
57	1.11
59	3.94

文献

a) Partial pressure measurement in vacuum technology (Inficon, 2001) P.27.
b) 荒木峻、質量分析法　第 3 版　（東京化学同人、1978）
c) 電子科学　私信
d) 山本正夫、藤瀬裕、竹内孝江、小野寺夏生編、質量スペクトルデータ集、（日本質量分析学会、1998）.

付表 2　質量とフラグメント・イオン

質量（M）	フラグメント・イオン
1	H^+
2	H_2^+
4	He^+
12	$C^{+\cdot}$
13	CH^+
14	$CH_2^{+\cdot}$
15	CH_3^+, NH^+
16	$O^{+\cdot}$,CH_4^+,NH_2^+
17	OH^+, $NH_3^{+\cdot}$
18	$H_2O^{+\cdot}$, NH_4^+
19	H_3O^+, F^+
20	Ar^{++}, $^{20}Ne^+$, $HF^{+\cdot}$
22	CO_2^{++}, $^{22}Ne^+$
24	$C_2^{+\cdot}$
25	C_2H^+
26	$C_2H_2^{+\cdot}$
27	$C_2H_3^+$
28	$CO^{+\cdot}$, $C_2H_4^{+\cdot}$, $N_2^{+\cdot}$
29	$C_2H_5^+$, CHO^+
30	$C_2H_6^{+\cdot}$, $CH_2O^{+\cdot}$
31	CH_3O^+
32	$O_2^{+\cdot}$, $CH_4O^{+\cdot}$
34	$^{18}O^{16}O^+$, $^{34}S^+$, $H_2{}^{32}S^{+\cdot}$
35	$^{35}Cl^+$
36	$H^{35}Cl^+$
37	$^{37}Cl^+$
38	$H^{37}Cl^+$
39	$C_3H_3^+$,
40	$C_3H_4^{+\cdot}$
41	C_2HO^+, $C_3H_5^+$
42	$C_2H_2O^{+\cdot}$, $C_3H_6^{+\cdot}$
43	$C_2H_3O^+$, $C_3H_7^+$
44	$CO_2^{+\cdot}$, $C_2H_4O^{+\cdot}$, $C_3H_8^{+\cdot}$
45	$C_2H_5O^+$
46	$C_2H_5OH^{+\cdot}$
47	$C_2H_5OH_2^+$
60	$C_2H_4O_2^{+\cdot}$
61	$C_2H_5O_2^+$

Partial pressure measurement in vacuum technology (Inficon, 2001) p.26 を参考とした

付表 3　セラミックスにおいて重要な質量とフラグメント・イオンおよび脱離物質の FF

質　量 (M)	ﾌﾗｸﾞﾒﾝﾄ･ｲｵﾝ	脱離物質					
		H_2	H_2O	HCl	Cl	C_2H_5OH (ﾌﾘｰ)	C_2H_5OH (配位)
1	H^+	3	2.4				
2	H_2^+	100					
12	$C^{+\cdot}$						
13	CH^+						○
14	$CH_2^{+\cdot}$						○
15	CH_3^+, NH^+						○
16	$O^{+\cdot}$,CH_4^+,NH_2^+		1.8				
17	OH^+, $NH_3^{+\cdot}$		26				
18	$H_2O^{+\cdot}$, NH_4^+		100			5.5	
19	H_3O^+					2.3	
22	CO_2^{++}						
24	$C_2^{+\cdot}$						
25	C_2H^+						○
26	$C_2H_2^{+\cdot}$					8.3	○
27	$C_2H_3^+$					23.9	○
28	$CO^{+\cdot}$, $C_2H_4^{+\cdot}$, $N_2^{+\cdot}$					6.9	○
29	$C_2H_5^+$, CHO^+					23.4	○
30	$C_2H_6^{+\cdot}$, $CH_2O^{+\cdot}$					6.0	○
31	CH_3O^+					100	
32	$O_2^{+\cdot}$, $CH_4O^{+\cdot}$					1.4	
35	$^{35}Cl^+$			17.0	100		
36	$H^{35}Cl^+$			100			
37	$^{37}Cl^+$			5.4	31.9		
38	$H^{37}Cl^+$			32.4			
40	$C_3H_4^{+\cdot}$						
41	C_2HO^+, $C_3H_5^+$						
42	$C_2H_2O^{+\cdot}$, $C_3H_6^{+\cdot}$					2.9	
43	$C_2H_3O^+$, $C_3H_7^+$						
44	$CO_2^{+\cdot}$, $C_2H_4O^{+\cdot}$, $C_3H_8^{+\cdot}$					7.6	
45	$C_2H_5O^+$					34.4	
46	$C_2H_5OH^{+\cdot}$					16.5	○
47	$C_2H_5OH_2^+$						
60	$C_2H_4O_2^{+\cdot}$						
61	$C_2H_5O_2^+$						

付表 3（続）

質　量 (M)	ﾌﾗｸﾞﾒﾝﾄ・ｲｵﾝ	脱離物質					
		CO_2	NH_3	HCOOH (ﾌﾘｰ)	HCOOH (配位)	CH_3COOH (ﾌﾘｰ)	
1	H^+				○		
2	H_2^+				○		
12	$C^{+\cdot}$	9.7			○		
13	CH^+					2.97	
14	$CH_2^{+\cdot}$		2.2		○	6.75	
15	CH_3^+, NH^+		7.5			27.87	
16	$O^{+\cdot}$,CH_4^+,NH_2^+	16.0	80.0			2.28	
17	OH^+, $NH_3^{+\cdot}$		100			1.26	
18	$H_2O^{+\cdot}$, NH_4^+		0.4			18.1	
19	H_3O^+						
22	CO_2^{++}	2.1					
24	$C_2^{+\cdot}$						
25	C_2H^+	0.8					
26	$C_2H_2^{+\cdot}$						
27	$C_2H_3^+$						
28	$CO^{+\cdot}$, $C_2H_4^{+\cdot}$, $N_2^{+\cdot}$	13.0		13.4	○	2.20	
29	$C_2H_5^+$, CHO^+			58.0	○	10.41	
30	$C_2H_6^{+\cdot}$, $CH_2O^{+\cdot}$						
31	CH_3O^+					3.68	
32	$O_2^{+\cdot}$, $CH_4O^{+\cdot}$						
35	$^{35}Cl^+$						
36	$H^{35}Cl^+$						
37	$^{37}Cl^+$						
38	$H^{37}Cl^+$						
40	$C_3H_4^{+\cdot}$					1.07	
41	C_2HO^+, $C_3H_5^+$					3.58	
42	$C_2H_2O^{+\cdot}$, $C_3H_6^{+\cdot}$					12.14	
43	$C_2H_3O^+$, $C_3H_7^+$					100.0	
44	$CO_2^{+\cdot}$, $C_2H_4O^{+\cdot}$, $C_3H_8^{+\cdot}$	100		14.5	○	3.72	
45	$C_2H_5O^+$	1.2		66.3		86.74	
46	$C_2H_5OH^{+\cdot}$			100		1.08	
47	$C_2H_5OH_2^+$			6.2			
60	$C_2H_4O_2^{+\cdot}$					50.22	
61	$C_2H_5O_2^+$					1.02	

付表 4　天然における安定同位体の存在比

原子番号	元素記号	質量数	同位体存在度 （原子百分率）
1	H	1	99.9885
		2	0.0115
2	He	3	0.000137
		4	99.999863
6	C	12	98.93
		13	1.07
7	N	14	99.632
		15	0.368
8	O	16	99.757
		17	0.038
		18	0.205
10	Ne	20	90.48
		21	0.27
		22	9.25
14	Si	28	92.2297
		29	4.6832
		30	3.0872
16	S	32	94.93
		33	0.76
		34	4.29
		36	0.02
17	Cl	35	75.78
		37	24.22
18	Ar	36	0.3365
		38	0.0632
		40	99.6003